



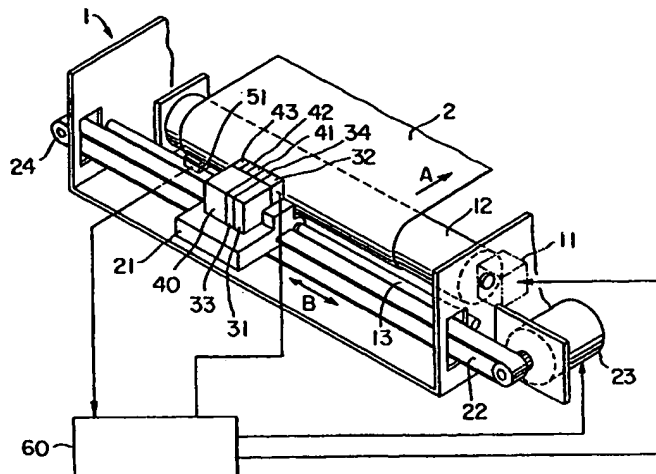
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C09D 11/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/22056</p> <p>(43) 国際公開日 2000年4月20日(20.04.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05711</p> <p>(22) 国際出願日 1999年10月15日(15.10.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/294170 1998年10月15日(15.10.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION)[JP/JP] 〒163-0811 東京都新宿区西新宿二丁目4番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 林 広子(HAYASHI, Hiroko)[JP/JP] 〒392-8502 長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano, (JP)</p> <p>(74) 代理人 佐藤一雄, 外(SATO, Kazuo et al.) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>

(54)Title: INK COMPOSITION FOR INK-JET RECORDING AND METHOD OF INK-JET RECORDING

(54)発明の名称 インクジェット記録用インク組成物およびインクジェット記録方法



(57) Abstract

An ink composition for ink-jet recording comprising a pigment, a 1,2-alkanediol, glycerol, a polyhydric alcohol derivative and/or an acetylene glycol surfactant, a water-soluble organic solvent, and water, wherein the pigment has undergone a surface treatment so that it is dispersible and/or soluble in water without the aid of a dispersant, the 1,2-alkanediol is at least one member selected from the group consisting of 1,2-butanediol, 1,2-pentanediol, and 1,2-hexanediol, and the composition has a surface tension of 40 mNm⁻¹ or lower at 20 °C. The composition enables continuous ink-jet recording and high print quality.

(57)要約

顔料と、1, 2-アルカンジオールと、グリセリンと、多価アルコール誘導体および／またはアセチレングリコール系界面活性剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるインクジェット記録用インク組成物であって、顔料が、その表面を処理することによって分散剤なしに水に分散および／または溶解が可能なものとされたものであり、1, 2-アルカンジオールが、1, 2-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、または1, 2-ヘキサジオールからなる群から選択される少なくとも一種であり、かつ、インク組成物の表面張力が20℃で40 mN m⁻¹以下である、インク組成物を提供することによって、印刷品質、連続印刷が可能となるインクジェット記録印刷を可能とすることができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	CA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

明 細 書

インクジェット記録用インク組成物およびインクジェット記録方法

[発明の背景]

発明の分野

本発明は、普通紙、再生紙、そしてインクジェット記録専用記録媒体に対して、高い印刷品質および高い画像信頼性が得られるインクジェット記録インク組成物およびそれを実現することができるインクジェット記録方法に関する。

背景技術

インクジェット記録は、微細なノズルからインクを小滴として吐出して、文字や図形を記録媒体表面に記録する方法である。インクジェット記録方式としては電歪素子を用いて電気信号を機械信号に変換して、ノズルヘッド部分に貯えたインクを断続的に吐出して記録媒体表面に文字や記号を記録する方法、ノズルヘッド部分に貯えたインクを吐出部分に極近い一部を急速に加熱して泡を発生させて、その泡による体積膨張で断続的に吐出して、記録媒体表面に文字や記号を記録する方法などが実用化されている。

このようなインクジェット記録に用いられるインクには、種々の特性が要求される。例えば、印刷の乾燥性がよいこと、印刷に滲みがないこと、すべての記録媒体表面に均一に印刷できること、多色の場合色が混じり合わないことなどの特性が要求されている。特に、記録媒体として紙を用いた場合、紙表面の濡れ性の違いにより発生する滲み、とりわけブラックインクとカラーインクが印刷境界で生じる滲みを有効に防止すること、また記録媒体上での着色剤の発色性や定着性を向上させて、印刷画像の品質を向上させることが重要となる。とりわけ、インクジェット記録方法に最適化させて製造されたインクジェット記録専用記録媒体においても、また安価で入手が容易な普通紙においても良好な画像が実現できることが望まれている。

従来、記録紙に良好な画像形成をすることができるインクとして、着色剤として染料を用いたインクジェット記録用インクが種々提案されている。例えば、米

国特許第5183502号明細書では染料系のインクにアセチレングリコール系の界面活性剤であるサーフィノール465（エアプロダクツ、米国製）を添加することが提案されている。米国特許第5196056号明細書では染料系のインクにジエチレングリコールモノブチルエーテルとサーフィノール465の両方を添加することが検討されている。

さらに、従来、普通紙において良好な品質の画像を実現するため、例えば特開平3-41171号公報には、記録媒体へ浸透し難いブラックインクと記録媒体へ浸透し易いカラーインクを用いることが提案されている。また、同様に普通紙において良好な品質の画像を実現するため、特開平6-128514号公報には、分子内にカルボキシル基若しくはその無水物またはスルホン基を1つ以上有する水溶性樹脂を含有する第一の液体を付着させた後、この液体の付着部分に染料を含むインクを付着させる記録方法が提案されている。また、着色剤として顔料を用いたインク組成物も種々提案されている。その例の多くが、主として浸透性を抑えて紙の表面でのインクの濡れを抑制し印刷品質を向上させることを検討し、実用化したものである。

しかしながら、従来における顔料インクは紙に対する浸透性が十分でない場合が多かったので、紙の表面で濡れを抑える方法を用いても、普通紙、特に再生紙に印刷すると印刷が滲んでしまうことがあった。このため、印刷した紙の乾燥に時間が掛かり連続印刷が困難であった。特に、再生紙は様々な紙の成分からなる集合体であり、その各成分の浸透速度が異なるため浸透速度の差によって印刷が滲みやすいことがある。

さらに、顔料を用いたインクを通常のサイズ剤を有する紙等に印刷する場合、このインクにある程度浸透性を付与しないと顔料が紙等の表面に残り、耐擦過性が劣ることがあった。

このため、浸透性、耐擦過性に優れ、連続および高速印刷が可能であり、印刷物の画像品質が良好な、顔料を含んでなるインクの開発が望まれている。

[発明の概要]

本発明者は、今般、浸透性に優れ、連続および高速印刷が可能であり、しかも普通紙、再生紙において印刷濃度が高く、滲みのない印刷品質を実現でき信頼性

に優れた、インクジェット記録用インク組成物を提供することができるとの知見を得た。本発明は、かかる知見によるものである。

よって、本発明は、浸透性に優れ、連続および高速印刷が可能であり、印刷品質に優れた、インクジェット記録用インク組成物の提供をその目的とするものである。

そして、本発明によるインクジェット記録用インク組成物は、

顔料と、1，2-アルカンジオールと、グリセリンと、多価アルコール誘導体および／またはアセチレングリコール系界面活性剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるものであって、

顔料が、その表面を処理することによって分散剤なしに水に分散および／または溶解が可能なものとされたものであり、

1，2-アルカンジオールが、1，2-ブタンジオール、1，2-ペンタンジオール、または1，2-ヘキサンジオールからなる群から選択される少なくとも一種であり、かつ、

インク組成物の表面張力が20℃で40 mNm⁻¹以下のものである。

また、本発明の別の態様によれば、インクジェット記録方法を提供することができる。

本発明による記録方法は、インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印刷を行うインクジェット記録方法であって、

顔料を着色剤として含んでなるインク組成物と、

染料を着色剤として含んでなるインク組成物とを用いて印刷を行うものである。

本発明のさらに別の態様によれば、上記のインクジェット記録方法を実施するためのインクジェット記録装置を提供することができる。

本発明の記録装置は、

記録媒体を保持し、搬送する記録媒体搬送手段と、

記録媒体に、インク組成物として顔料を着色剤として含んでなるインク組成物と、染料を着色剤として含んでなるインク組成物とを付着させて画像を記録する手段と、そして

インク組成物を付着させて画像を記録する手段を制御するインクジェット記録

手段とを具備してなる記録装置である。

[図面の簡単な説明]

図1は、本発明によるインクジェット記録方法を実施するためのインクジェット記録装置の図である。この装置はプリンタ1からなり、具体的には、記録媒体2、紙送りモータ11、プラテンローラ12とからなる紙送り手段と、染料を含むインク組成物を吐出する記録ヘッド31、顔料を含むインク組成物を吐出する記録ヘッド31、イエローインク、マゼンタインク、そしてシアンインクを吐出する記録ヘッド41～43とからなる記録手段とを基本的に有してなる装置である。

[発明の具体的な説明]

インク組成物

本発明によるインク組成物は、印刷の乾燥性が良好で、印刷に滲みがなく、すべての記録媒体表面に均一に印刷することできて、印刷濃度、特に黒の色濃度をより濃く印刷することを実現することができるものである。そして、本発明によるインク組成物は、普通紙、再生紙、インクジェット記録用記録媒体、光沢を有する記録媒体上に印刷しても着色剤の定着性に優れているものでもある。

本発明によるインク組成物は種々の記録方式に用いられる。インク組成物を用いた記録方式とは、例えば、インクジェット記録方式、ペン等による筆記具による記録方式、その他各種の印刷方式が挙げられる。特に本発明における記録媒体は、インク組成物の液滴を吐出し、この液滴を記録媒体に付着させて印刷を行うインクジェット記録方法に好ましく用いられる。

1, 2-アルカンジオール

本発明におけるインク組成物は、1, 2-アルカンジオールを好ましくは用いる。本発明に用いられる1, 2-アルカンジオールは、炭素数が4～6であるものであり、好ましくは、1, 2-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、または1, 2-ヘキサンジオールが挙げられ、本発明にあっては、これらの一種または二種以上の組み合わせで用いること好ましい。炭素数が4～6である1, 2-アルカンジオールがインク組成物に添加されると、発色性の向上と印刷での滲みとを有効に防止することができるので、印刷品質を向上させることができる。

と考えられる。また、インク組成物の保存安定性、即ち、顔料の分散安定性を向上させて、それによってノズルの目詰まりを防止することができると考えられる。本発明において用いられる1、2-アルカンジオールの添加量はインク組成物に対して0.5～20重量%程度の範囲であり、好ましくは1～15重量%程度の範囲が好ましく、更に好ましくは3～10重量%程度の範囲である。

また、本発明の好ましい態様によれば、本発明における1、2-アルカンジオールとグリセリンとを混合して用いることがより好ましい。この場合、グリセリンと本発明における1、2-アルカンジオールとの添加量の合計はインク組成物に対して10重量%超過30重量%未満であり、好ましくは15～25重量%の範囲が好ましい。両者の添加量の総量をかかるとすることによって、印字安定性を良好とすることができてドット乱れを有効に防止することができる。

グリセリン

本発明によるインク組成物は、好ましくはグリセリンを含んでなる。グリセリンは、1、2-アルカンジオールと組み合わせて添加されることによって、顔料の分散安定性を向上させて、それによってノズルの目詰まり性を顕著に向上させると考えられる。グリセリンの添加量はインク組成物に対して、0.5～30重量%程度であり、好ましくは5～15重量%程度である。

着色剤

本発明における着色剤は顔料である。顔料としては、特別な制限なしに無機顔料、有機顔料を使用することができる。無機顔料としては、酸化チタンおよび酸化鉄に加え、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。また、有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。本発明の好ましい態様ではカーボンブラックを用いる。

本発明の好ましい態様によれば、顔料として、分散剤なしに水に分散および／または溶解が可能なものを利用することが好ましい。この顔料は、その表面に、カルボニル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、またはスルホン基の少なくとも一種の官能基またはその塩が結合するような表面処理により、分散剤なしに水に分散および／または溶解が可能とされたものである。具体的には、真空プラズマなどの物理的処理や化学的処理（例えば、次亜塩素酸、スルホン酸などによる酸化処理）により、官能基または官能基を含んだ分子をカーボンブラックの表面にグラフトさせることによって得ることができる。本発明において、一つのカーボンブラック粒子にグラフトされる官能基は単一でも複数種であってもよい。グラフトされる官能基の種類およびその程度は、インク中での分散安定性、色濃度、およびインクジェットヘッド前面での乾燥性等を考慮しながら適宜決定されている。

本発明において、顔料が分散剤なしに水中に安定に存在している状態を「分散および／または溶解」と表現する。物質が溶解しているか、分散しているのかを明確に区別することが困難な場合も少なくない。本発明にあっては、分散剤なしに水中に安定に存在する顔料である限り、その状態が分散か、溶解かを問わず、そのような顔料を利用可能である。よって、本明細書において、分散剤なしに水中に安定に存在する顔料を水溶性顔料ということがあるが、顔料が分散状態にあるものまでも排除することを意味するものではない。

本発明の好ましい態様によれば、平均粒径 50～200 nm の顔料の利用が好ましい。

顔料の添加量は十分な画像濃度が実現できる範囲で適宜決定されてよいが、インク組成物に対して 0.5～15 重量％程度の範囲で添加されるのが好ましい。この範囲であれば、普通紙での印刷濃度、耐擦性、指触性を充分満足し、長短期の目詰り性、保存性等をバランスよく満足できる。

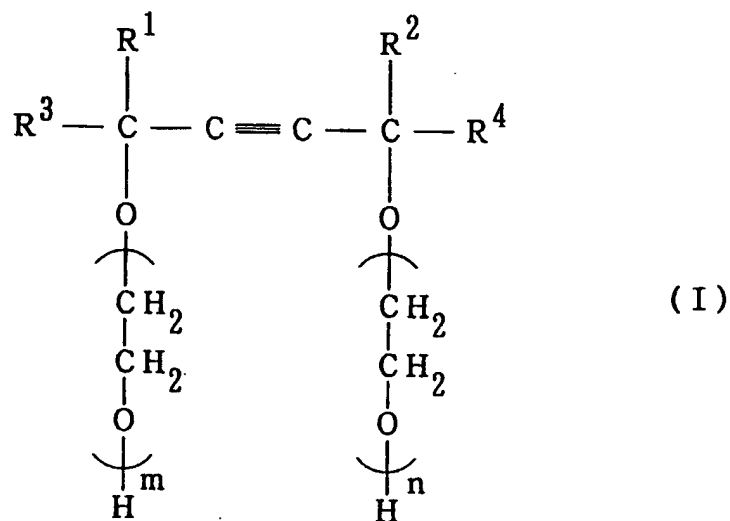
多価アルコール誘導体および／またはアセチレングリコール系界面活性剤

本発明にあっては、好ましくは多価アルコール誘導体および／またはアセチレングリコール系界面活性剤を用いる。インク組成物に十分な速乾性を付与するために添加する。また、印刷の滲み防止という観点からこれらの成分は浸透剤とし

て機能することが非常に期待される。

多価アルコール誘導体の具体例としては、ジエチレングリコールモノー n -ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノー n -ブチルエーテル、プロピレングリコールモノー n -ブチルエーテル、またはジプロピレングリコールモノー n -ブチルエーテルが挙げられ、これらの一種または二種以上の組み合わせで用いることができる。多価アルコール誘導体の添加量はインク組成物に対して、3～30重量%程度、好ましくは5～10重量%程度である。3重量%以上とすることでインクの浸透性を向上させて、印刷の滲みを抑制することができる。また、30重量%未満とすることによってインクの乾燥が容易となり印刷の滲みが少なくなることが可能となる。

アセチレングリコール系界面活性剤の好ましい具体例としては、下記の式(I)で表される化合物が挙げられる。



[上記式中、

$0 \leq m+n \leq 50$ 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は独立してアルキル基を表す]

上記の式(I)で表される化合物の中で特に好ましいものの具体例は、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オールが挙げられる。上記の式(I)で表される化合物としては市販品を利用することが可能であり、その具体例としてはサーフィノール104、82、465、485、

またはTGなどが挙げられる（いずれも、エアープロダクツ社）。このような市販品のなかでも特にサーフィノール465、104やTGが好ましい。アセチレングリコール系界面活性剤は、他の水溶性有機溶剤、界面活性剤の添加量とを考慮して適宜定めることができる。本発明の好ましい態様によれば、アセチレングリコール系界面活性剤の添加量はインク組成物に対して0.1～3重量%程度が好ましく、より好ましくは0.5～1.5重量%程度が好ましい。0.1%以上とすることで印刷品質向上の効果が認められる。また、3%未満とすることでノズルでの泡立ち析出を防止することができるので印刷安定性に貢献することができる。

なお、一部のアセチレングリコール系界面活性剤、例えば上記サーフィノール104やTGは、HLBが低いため水に対する溶解度が低い。この溶解度は、インク組成物にグリコールエーテル、グリコール類、界面活性剤などの成分を添加することで改善することができる。

水溶性有機溶媒および水

本発明によるインク組成物はその基本溶媒として水溶性有機溶媒と水とを含んでなるものである。

本発明における水溶性有機溶媒の具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、分子量2000以下のポリエチレングリコール、1、3-プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、イソブチレングリコール、1、4-ブタンジオール、1、3-ブタンジオール、1、5-ペンタンジオール、1、6-ヘキサジオール、メソエリスリトール、ペンタエリスリトール等が挙げられ、好ましくはジエチレングリコール、チオジグリコールが挙げられる。これらの水溶性有機溶剤は、インク組成物中の他の成分のインク組成物への溶解性を向上させ、さらに記録媒体たとえば紙に対する浸透性を向上させ、さらにはノズルの目詰まりを有効に防止できるので好ましい。これらの水溶性有機溶剤の添加量は適宜決定されてよいが、インク組成物に対して1～30重量%程度が好ましく、より好ましくは5～15重量%程度である。

トリエタノールアミン／pH調製

本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物はトリエタノールアミンを含んでなるのが好ましい。このトリエタノールアミンの添加によって、インク組成物を適正なアルカリ性にし、また保湿効果を与えノズルの目詰まりを有効に防止することができる。トリエタノールアミンの添加量は適宜決定されてよいが、0.1～3重量％程度が好ましい。

本発明によるインク組成物は、そのpHを7～11の範囲に制御されるのが好ましく、より好ましくは7.5～9.5である。この範囲にpHがおかれることで、顔料、さらには後記する樹脂エマルジョンを安定にインク組成物中に存在させることが出来るので好ましい。pHの調整は上記のトリエタノールアミンの他、適切なアルカリ剤（例えば、アンモニア等の有機アルカリ、およびアルカリ金属塩）によって行うことが出来る。好ましいアルカリ剤としては水酸化カリウムが挙げられる。特に、トリエタノールアミンと水酸化カリウムとを組み合わせるとpHの調整を行うことが好ましい。トリエタノールアミンと水酸化カリウムとを組み合わせた場合、水酸化カリウムの添加量は0.01～0.2重量％程度が好ましい。

水溶性エマルジョン

本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は水溶性エマルジョンを含んでなるのが好ましい。この水溶性エマルジョンの添加によって印刷の定着性および耐擦性を改善することが出来る。この水溶性エマルジョンは、連続相が水であり、分散相がアクリル酸樹脂、メタクリル酸樹脂、スチレン樹脂、ウレタン樹脂、アクリルアミド樹脂、エポキシ樹脂あるいはこれらの混合形であるものが好ましい。特に、分散相がアクリル酸および／またはメタクリル酸を主成分とする樹脂からなるのが好ましい。これら樹脂は、共重合の態様によっては制限されず、例えばブロックコポリマー、ランダムコポリマーなどであることができる。さらに本発明によるインク組成物に用いられる水溶性エマルジョンは、膜形成能を有し、好ましくは室温以下の最低造膜温度を有するものであることが好ましく、より好ましくは0℃～20℃の温度である。上記温度範囲にあることによってインクの安定性と印刷面の指触性とを向上させることが可能となる。

本発明の好ましい態様によれば、水溶性エマルジョンの樹脂成分は、コア部とそれを取り巻くシェル部からなるコアシェル型構造の樹脂粒子であるのが好ましい。例えば、コア部にインクの指触性や定着性を向上できる樹脂成分を導入し、シェル部に樹脂粒子をインク組成物中に安定に存在させる樹脂成分を導入するとその構成を採用することが出来る。本発明の好ましい態様によれば、コア部は架橋構造を有する樹脂からなるのが好ましい。

コア部を形成する物質としては、スチレン、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ブチルメタクリレート、(α 、2、3または4)ーアルキルスチレン、(α 、2、3または4)ーアルコキシスチレン、3，4ージメチルスチレン、 α ーフェニルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルナフタレン、ジメチルアミノ(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N，Nージメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイモルフオリン、N，Nージメチルアクリルアミド、Nーイソプロピルアクリルアミド、N，Nージエチルアクリルアミド、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、その他のアルキル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールまたはポリエチレングリコールのエチルエステル、プロピルエステルまたはブチルエステルの(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、含フッ素、含塩素、含硅素(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、マレイン酸アミド等が挙げられる。

また上記の(メタ)アクリル酸に加え、架橋構造を導入する場合、(モノ、ジ、トリ、テトラ、ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1，4ーブタンジオール、1，5ーペンタンジオール、1，6ーヘキサジオール、1，8ーオクタンジオールおよび1，10ーデカンジオール等の(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリン(ジ、トリ)(メタ)アクリレート、ビスフェノールAまたはFのエチレンオキシド付加物の

ジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等を用いることができる。

また、シェル部の形成においても前述のコア部を形成する物質を用いることができる。

このような高分子微粒子を形成するために用いる乳化剤としては、慣用されているラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリ、アニオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、および両性界面活性剤を用いることができる。

重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸水素、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、過酸化ジブチル、過酢酸、クメンヒドロパーオキシド、ｔ－ブチルヒドロキシパーオキシド、パラメンタンヒドロキシパーオキシドなどを用いることができる。

重合のための連鎖移動剤としては、ｔ－ドデシルメルカプタン、ｎ－ドデシルメルカプタン、ｎ－オクチルメルカプタン、キサントゲン類であるジメチルキサントゲンジスルフィド、ジイソブチルキサントゲンジスルフィド、ジベンテン、インデン、１，４－シクロヘキサジエン、ジヒドロフラン、キサンテン等を用いることができる。

また、本発明の好ましい態様によれば、コア部はエポキシ樹脂またはウレタン樹脂からなり、好ましくは架橋構造を有する樹脂からなる。さらに、本発明の別の好ましい態様によれば、コア部はアクリル酸樹脂および／またはメタクリル酸樹脂からなり、好ましくは架橋構造を有する樹脂からなる。また、シェル部はアクリロイル基および／またはメタクリロイル基のカルボキシル基を有する表面を有する構造であるのが好ましい。さらに、シェル部の表面の官能基は、樹脂粒子をインク組成物中で安定に存在させるため、アンモニウム塩、アミンおよび／またはアミド塩等の有機アルカリにより処理されてなるのが好ましい。

本発明の好ましい態様によれば、水溶性エマルジョンの分子量は１０００以上であるのが好ましく、より好ましくは１０，０００～１００，０００程度である。

本発明において用いられる水溶性エマルジョンとして市販品を利用することも可能であり、例えば三井東圧社製のＺ１１６を挙げることができる。

この水溶性エマルジョンの添加量は適宜決定されてよいが、例えば0.5～10重量%程度が好ましく、より好ましくは3～5重量%程度である。

その他の任意成分

本発明によるインク組成物は、上記成分に加えて他の任意成分を含むことができ、例えばノズルの目詰まり防止剤、防腐剤、酸化防止剤、導電率調整剤、pH調整剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、酸素吸収剤などを添加することができる。防腐剤・防かび剤として安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、2-ヒリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、1,2-ジベンジソチアゾリン-3-オン（ICI社のプロキセルCRL、プロキセルBDN、プロキセルGXL、プロキセルXL-2、プロキセルTN）を添加することができる。

表面張力

本発明によるインク組成物は、その表面張力が 40 mNm^{-1} 以下であることが好ましく、より好ましくは 40 mNm^{-1} 以下であることが好ましい。

本発明によるインク組成物の表面張力をかかる値にすることによって、インク組成物の紙への浸透性を向上させ、また記録ヘッド材料に対する濡れ性をバランス良く確保することができるので、その結果、印刷品質と信頼性とを向上させることができる。

二つのインク組成物を用いたインクジェット記録方法および記録装置

本発明の好ましい別の態様によれば、二つの種類のインク組成物を用いてなるインクジェット記録方法を提供することができる。本発明によるインクジェット記録方法は、顔料を着色剤として含んでなるインク組成物と、染料を着色剤として含んでなるインク組成物とを用いて印刷を行うものである。

本発明によるインクジェット記録方法においては、記録媒体に顔料を着色剤として含んでなるインク組成物と染料を着色剤として含んでなるインク組成物とをいずれを先に印刷するかは記録媒体によって適宜定めることができる。また、記録媒体に対して、顔料を着色剤として含んでなるインク組成物と染料を着色剤として含んでなるインク組成物とを重ねて印刷することも可能である。

インクジェット記録専用記録媒体上では、染料を着色剤として含むインク組成

物によって良好な画像が実現できる。更に、本発明においては、普通紙上におけるブラック画像の発色は、主に顔料を着色剤として含んでなるブラックインク組成物によって実現される。よって、普通紙において染料を含んでなるブラックインク組成物の染料濃度を比較的低くてもよい。

また、普通紙においては、顔料を含むインク組成物の記録媒体への印刷の前または後に、染料を含むインク組成物を印刷する。この二つのインク組成物は接触すると、顔料を含むインク組成物の凝集または増粘によって滲み（単色にじみおよびカラーブリード）を抑制でき、良好な画像が実現できる。普通紙上においてこれら二つのインク組成物が重ねて印刷されることで、高い印刷濃度を有する画像が形成できる。本発明の好ましい態様によれば、染料を着色剤として含んでなるインク組成物を先に印刷し、顔料を着色剤として含んでなるインク組成物をその後印刷する態様が好ましい。更に、本発明の好ましい態様によれば、顔料を着色剤として含んでなるブラックインク組成物と染料を着色剤として含んでなるブラックインク組成物とを用いことによって、中間調のブラック画像が実現できる。すなわち、ブラック濃度が低い部分は染料を着色剤として含むブラックインク組成物のみを印刷し、またブラック濃度が高い部分は二つのブラックインク組成物を重ねて印刷することで、高い印刷品質、とりわけ写真画質を実現することができる。このとき、カラーインクを別途用意し、カラー画像を普通紙上に形成してよいことは無論である。本発明の好ましい態様によれば、本発明による顔料を含むインク組成物をブラックインクとし、本発明による染料を含むインク組成物をカラーインク（例えば、イエローインク、マゼンタインク、シアンインク）とする組み合わせが好ましい。

更に、本発明の別の態様によれば、本発明による染料を含むインク組成物をカラーインクとして、顔料を含むインク組成物を凝集または増粘させる成分を含んでなるカラーインク組成物として用いてもよい。この態様にあつては、ブラックとカラーとの間のにじみの発生を有効に防止することが可能となるので好ましい。

本発明によるインクジェット記録方法を実施するための装置を図面に基づいて説明する。図1は、本発明の好ましい態様によるインクジェット記録装置の概略構成図である。プリンタ1は、記録媒体2を保持し、これを図中の矢印A方向に

搬送する記録媒体搬送手段として、紙送りモータ 11 およびそれと連動されたプラテンローラ 12 とを有してなる。さらに、プリンタ 1 は、キャリッジ 21 に搭載された顔料を含むインク組成物タンク 31 と、このインク組成物を吐出する印刷手段である記録ヘッド 32 と、染料を含むインク組成物タンク 33 と、このインク組成物を吐出する印刷手段である記録ヘッド 34 と、イエローインク、マゼンタインク、およびシアンインクを収納するインクタンク 40 と、これらインク組成物をそれぞれ吐出するインク組成物印刷手段である記録ヘッド 41、42、および 43 とを備えてなる。さらに、このキャリッジ 21 は、プラテンローラ 12 の軸と平行に設けられた摺動軸 13 上を摺動し、図中の矢印 B 方向に往復運動可能とされる。キャリッジ 21 はキャリッジベルト 22 に連結され、このキャリッジベルト 22 は、キャリッジモータ 23 とプーリ 24 とに架設され、モータ 23 の回転に従いキャリッジ 21 を往復運動させる。

本発明の好ましい態様においては、プリンタ 1 は、さらに記録媒体 2 が普通紙、再生紙、またはインクジェット記録専用記録媒体（例えば、光沢層および／またはインク受容層を有する記録媒体）の有無を検出するセンサ 51 を備えてなるのが好ましい。紙送りモータ 11、キャリッジモータ 23、および記録ヘッド 32、34、41、42、および 43、センサ 51 は、制御回路 60 に結合され、その動作が制御される。

例えば、プリンタ 1 は、センサ 51 から、記録媒体 2 がインクジェット記録専用記録媒体であるとの信号が制御回路 60 に入力された場合、印刷は染料を含むインク組成物を記録ヘッド 32 から吐出し、さらに適宜適宜、イエローインク、マゼンタインク、およびシアンインクをそれぞれ吐出するインク組成物印刷手段である記録ヘッド 41、42、および 43 とを用いて印刷を行う。このとき、顔料を含むインク組成物を吐出する印刷手段である記録ヘッド 32 は動作しない。一方、センサ 51 から、記録媒体 1 が普通紙であるとの信号が制御回路 60 に入力された場合、印刷は染料を含むインク組成物を記録ヘッド 34 から吐出し、さらに顔料を含むインク組成物を記録ヘッド 32 から吐出し、二つのインク組成物を重ねて印字して印刷を行う。さらに適宜適宜、イエローインク、マゼンタインク、およびシアンインクをそれぞれ吐出するインク組成物印刷手段である記録ヘ

ッド41、42、および43とを用いて印刷を行う。かかるように本発明による記録装置は記録媒体、および印刷用途に応じて記録手段を適宜選択し印刷することが可能である。なお、上記の例は本発明による記録装置の一態様を示すものであり、本発明による記録装置の範囲を限定して解釈されるものではない。

本発明によるインク組成物のように顔料を着色剤とする固形物の量が比較的多いインクでは、長時間吐出しないノズルはノズル前面でインクが乾燥して増粘し易く印刷が乱れる現象がでやすい。そこで、インクをノズルの前面で吐出しない程度に微動させることによって、インクが攪拌されてインクの吐出を安定的に行なうことができる。微動方法としてはインクを吐出する加圧手段をインクが吐出しない程度に加圧制御することにより達成することができる。このような制御を行う場合、加圧手段として電歪素子を用いるのが、その制御の容易さゆえ好ましい。また、この機構を用いることで、インク中の顔料濃度を多くすることができるので、顔料インクで色濃度が高く、しかも安定的にインクを吐出することが可能になる。

また、インクジェット記録装置においてノズル面において上記微動を行なう場合、顔料の含有量がインク組成物に対して5～15重量%程度が効果的であり、より好ましくは7～10重量%程度のインク組成物である。

また、本発明によるインク組成物は、ポリウレタンフォームを充填し、インクとウレタンフォームが接する構造とされたインクタンクに充填されて利用に共されてよい。この場合、ウレタンフォームには本発明で用いるとよいとするグリコールエーテル類やアセチレングリコール系の界面活性剤が吸着される。したがって、その吸着される量を考慮して過剰に添加してよい。また、ウレタンフォームは本発明によるインク組成物を用いることによって負圧を確保することができ、しかも、本発明で用いるインクの各成分によって分解されたり異物を発生させて目詰まりの要因となることが少ない。このウレタンフォームの硬化触媒には金属塩やカチオン系を含むものは用いず、トリレンジイソシアネート、メタキシレンジイソシアネート等の多官能イソシアネートと平均分子量300から3000程度のポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等のグリコール類、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ネオペ

ンチルグリコール、プロピレングリコール、1、3-ブタンジオール、1、4-ブタンジオール、1、5-ペンタンジオールなど複数のヒドロキシ基を有する物質からなるウレタンフォームを用いることがフォーム形状の安定性による負圧確保、および化学的安定性の観点から好ましい。

顔料を含むインク組成物

本発明における二つのインク組成物を用いたインクジェット記録方法では、顔料を着色剤として含んでなるインク組成物を用いるが、好ましくは先に説明した本発明によるインク組成物を用いることが好ましく、その調製法も先に説明したのと同様であってよい。

染料を含むインク組成物

本発明における二つのインク組成物を用いたインクジェット記録方法では、染料を着色剤として含んでなるインク組成物を用いる。

染料

本発明において染料は特に限定されないが、例えばカラーインデックス (COLOR INDEX) に記載されている水溶性酸性染料、直接染料、塩基性染料、反応性染料を好ましく用いることができる。本発明においてこの第二のインク組成物はブラックインクであっても、またカラーインクであってもよく、更にブラックインクおよびカラーインクのいずれもがこの第二のインク組成物とされてよい。染料の添加量は特に限定されないが、インク組成物に対して0.1~20重量%程度の範囲が好ましい。

凝集または増粘させる成分

本発明の好ましい態様によれば、染料を含むインク組成物は、顔料を含むインク組成物を凝集または増粘させる成分を含んでなる。顔料を含むインク組成物を凝集または増粘させる成分の例としては、陽イオン性物質、有機塩、および無機塩が挙げられる。陽イオン性物質の具体例としては、第一級、第二級、第三級、および第四級のアミンまたはアンモニウム、リン、ホスホニウムを分子中に有する化合物が挙げられる。また、有機塩の具体例としては、ポリアリルアミン塩、ポリエチレンイミン塩が挙げられる。更に、無機塩の具体例としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム、亜鉛、クロム、銅、ニッケル、鉄の金

属イオンを陽イオン種とした塩が挙げられる。これら成分の添加量は適宜決定されてよいが、インク組成物に対して0.5～5重量%程度の範囲が好ましい。

グリコールエーテル

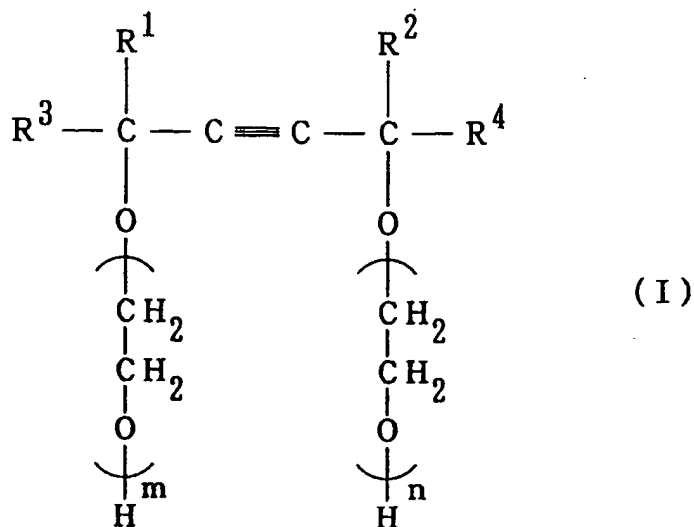
本発明の好ましい態様によれば、染料を着色剤として含むインク組成物は、グリコールエーテルを含んでなるのが好ましい。これらの添加によってインク組成物の記録媒体への浸透性が高くでき、種々の記録媒体において滲みの少ない印刷が期待できる。

グリコールエーテルは、好ましくはジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、およびジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテルからなる群から選択される一種またはそれ以上の混合物である。その添加量は適宜決定されてよいが、3～30重量%程度が好ましく、5～10重量%程度がより好ましい。また、本発明の好ましい態様によれば、これらのグリコールエーテル類の一部は水溶性が低いことから、他の水溶性の高いグリコールエーテル類やチオジグリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、プロピレングリコールなどのジオールおよびグリコール類、または界面活性剤の添加によって溶解性を向上させることができる。

アセチレングリコール系界面活性剤

本発明の別の好ましい態様によれば、染料を着色剤として含むインク組成物は、アセチレングリコール系界面活性剤を含んでなるのが好ましい。これらの添加によってインク組成物の記録媒体への浸透性が高くでき、種々の記録媒体において滲みの少ない印刷が期待できる。

本発明において用いられるアセチレングリコール系界面活性剤の好ましい例としては、下記式(I)で表わされる化合物が挙げられる。



[上記式中、

$0 \leq m+n \leq 50$ 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は独立してアルキル基を表す]

上記式 (I) で表される化合物の中で特に好ましくは 2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3オールなどが挙げられる。上記式 (I) で表されるアセチレングリコール系界面活性剤として市販品を利用することも可能であり、その具体例としてはサーフィノール 104、82、465、485、または TG (いずれも Air Products and Chemicals, Inc. より入手可能)、オルフィン STG、オルフィン E1010 (以上 日信化学社製商品名) が挙げられる。

本発明の好ましい態様によれば、アセチレングリコール系界面活性剤の添加量はインク全量に対して 0.3~2 重量% の範囲が好ましく、より好ましくは 0.5~1.5 重量% である。アセチレングリコール系界面活性剤の添加量がこの範囲にあることで、より滲みの少ない画像を実現することが出来る。

なお、一部のアセチレングリコール系界面活性剤、例えば上記サーフィノール 104 や TG は、HLB が低い ため水に対する溶解度が低い。この溶解度は、インク組成物にグリコールエーテル、グリコール類、界面活性剤などの成分を添加することで改善することができる。

多価アルコール類

本発明の好ましい態様によれば、染料を含むインク組成物は、ノズルの目詰りを防止する為に多価アルコール類を含んでなることが好ましい。多価アルコールの具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、分子量2000以下のポリエチレングリコール、1、3-プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、イソブチレングリコール、1、4-ブタンジオール、1、3-ブタンジオール、1、5-ペンタンジオール、1、6-ヘキサンジオール、グリセリン、チオジグリコール、メソエリスリトール、ペンタエリスリトールなどが挙げられる。とりわけ、グリセリン、1、5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、またはチオジグリコール、さらにそれらの混合物は、インク組成物の粘度を適正に制御でき、ノズルの目詰まりを有効に防止することができ、さらにインク組成物の曇り点を上昇させることができることから好ましい。更に、上記したアセチレングリコール系界面活性剤（特に、サーフィノール104、サーフィノールTG）のインク組成物への溶解性を向上させ、インク組成物が高温下におかれても相分離することがない、との利点も享受することができる。これらの多価アルコールの添加量は適宜決定されてよいが、インク組成物に対して1～30重量%未満が好ましく、より好ましくは5～15重量%程度である。

糖類

本発明の好ましい態様によれば、染料を含むインク組成物は、糖類を含むことができる。糖類の添加によってノズル前面でインクが乾燥して詰まることを有効に防止することができる。糖類としては単糖類および多糖類が挙げられ、その具体例としては、グルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ラクトース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトース、マルトース、セロビオース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース等の他にアルギン酸およびその塩、シクロデキストリン類、セルロース類が挙げられる。その添加量は適宜決定されてよいが、0.05重量%以上10重量%以下が好ましい。更に本発明の好ましい態様によれば、グルコース、マンノース、フルクトー

ス、リボース、キシロース、アラビノース、ラクトース、ガラクトース、アルド
ン酸、グルシトース、マルトース、セロビオース、スクロース、トレハロース、
マルトトリオースは特に3~10重量%程度の添加量であるのが好ましい。また、
アルギン酸およびその塩、シクロデキストリン類、セルロース類はその添加によ
ってインク組成物の粘度が容易に高くなる傾向があることから、その添加量は過
剰とならないように留意するのが好ましい。

水溶性有機溶媒

本発明による染料を含むインク組成物は、水溶性有機溶剤を含むことができる。
水溶性有機溶剤の具体例としては、エタノール、メタノール、ブタノール、プロ
パノール、イソプロパノールなどの炭素数1から4のアルキルアルコール類、エ
チレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、
エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテ
ルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコー
ルモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エ
チレングリコールモノ-isopropylエーテル、ジエチレングリコールモノ
-isopropylエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、
エチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n
-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチ
レングリコールモノ-t-ブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール
、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチ
ルエーテル、プロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、プロピレングリ
コールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-isopropyl
エーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジプロピレン
グリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエー
テル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモ
ノ-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-isopropylエ
ーテルなどのグリコールエーテル類、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルス
ルホキシド、ソルビット、ソルビタン、アセチン、ジアセチン、トリアセチン、
スルホランなどが挙げられる。これらの水溶性有機溶剤は、インク組成物中の他

の成分のインク組成物への溶解性を向上させ、さらに記録媒体たとえば紙に対する浸透性を向上させ、さらにはノズルの目詰まりを有効に防止できるので好ましい。これらの有機溶剤の添加量は適宜決定されてよいが、インク組成物に対して0.1～60重量%程度が好ましく、より好ましくは5～15重量%程度である。

界面活性剤

本発明による染料を含むインク組成物は記録媒体への浸透性を制御するため、界面活性剤を添加することができる。界面活性剤はインク組成物の他の成分と相溶性を有するものであることが好ましい。界面活性剤としては、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤があげられ、両性界面活性剤の例としてはラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ポリオクチルポリアミノエチルグリシンその他イミダゾリン誘導体が挙げられ、また非イオン界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルなどのエーテル系、ポリオキシエチレンオレイン酸、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレートなどのエステル系、その他フッ素アルキルエステル、パーフルオロアルキルカルボン酸塩などの含フッ素系界面活性剤が挙げられる。

その他の任意成分

本発明による染料を含むインク組成物は、上記成分に加えて他の成分を含むことができ、例えばノズルの目詰まり防止剤、防腐剤、酸化防止剤、導電率調整剤、pH調整剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、酸素吸収剤などを添加することができる。防腐剤・防かび剤の例としては、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、ソルビ

ン酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、1,2-ジベンジソチアゾリン-3-オン（ICI社のプロキセルCRL、プロキセルBDN、プロキセルGXL、プロキセルXL-2、プロキセルTN）などがあげれる。

さらに、pH調整剤、溶解助剤、または酸化防止剤の例としては、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、プロパノールアミン、モルホリンなどのアミン類およびそれらの変成物、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどの無機塩類、水酸化アンモニウム、四級アンモニウム水酸化物（テトラメチルアンモニウムなど）、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウムなどの炭酸塩類その他燐酸塩など、あるいはN-メチル-2-ピロリドン、尿素、チオ尿素、テトラメチル尿素などの尿素類、アロハネート、メチルアロハネートなどのアロハネート類、ビウレット、ジメチルビウレット、テトラメチルビウレットなどのビウレット類など、L-アスコルビン酸およびその塩を挙げることができる。

また、本発明による染料を含むインク組成物は酸化防止剤および紫外線吸収剤を含むことができ、その例としてはチバガイギーのTinuvin 328、900、1130、384、292、123、144、622、770、292、Irgacor 252、153、Irganox 1010、1076、1035、MD1024、ランタニドの酸化物が挙げられる。

[実施例]

下記の実施例は本発明の内容を説明するものであるが、本発明は下記の実施例に限定して解釈されるものではない。

水溶性顔料の調製

水溶性顔料は、次亜塩素酸による表面酸化処理によって分散されているカーボンブラックを用いた。具体的には以下に示す処理方法で得られた水溶性顔料を用いた。

市販のカーボンブラック（MA-100〔一次粒径24nm、比表面積137m²/g、pH3.5（酸性）〕三菱化学社製）300gを水1000mlによく混合して微分散した後、これに次亜塩素酸ソーダ（有効塩素濃度12%）450g滴下して、100～105℃で10時間攪拌した。得られたスラリーを東洋濾

紙No. 2 (アドバンティス社製) でろ過して顔料粒子を十分水洗した。この顔料ウェットケーキを水3000mlに再分散して、電導度0.2mSまで逆浸透膜で脱塩した。さらにこの顔料分散液(pH6.5)を顔料濃度10重量%に濃縮した。水溶性顔料は同様にして、カーボンブラックの種類を変えることによって粒径の異なる水溶性顔料を得た。そして、実施例1～3、および6において、水溶性顔料1～3、および6は平均粒径の異なる水溶性顔料を用いた。

エマルジョンの調製

また、エマルジョンAはコアシェル型で調製したエマルジョンであり、コア部がグリシドキシドを含むアクリル酸を用いたポリマーからなり架橋された構造であって、シェル部分がアクリル酸を重合させて表面にアクリロイル基のカルボキシル基がある構造を有するものである。

エマルジョンBはコアシェル型で調製したエマルジョンであり、コア部がグリシドキシドを含むアクリル酸とメタクリル酸を用いたコポリマーからなり架橋された構造であって、シェル部分がアクリル酸を重合させて表面にアクリロイル基のカルボキシル基とアクリルアミドのアミド基がある構造を有するものである。

尚、実施例中、残量のイオン交換水の中には、インクの腐食防止のためプロキセルXL-2を0.1～1重量%、インクジェットヘッド部材の腐食防止のためベンゾトリアゾールを0.001～0.05重量%添加した。また、p-トルエンスルホンアミドEO付加物で表されている「EO」はエチレンオキサイドである。

インク組成物の調製

下記の組成からなるインク組成物を下記の要領で調製した。水溶性顔料と、トリエタノールアミンを除く他の成分と、水とを混合した。さらにpH調製剤としてトリエタノールアミンを加えた。この混合液を2時間攪拌した。その後、孔径5μmのステンレス製フィルターで濾過して、インクジェット記録用インク組成物とした。なお、実施例4および5、比較例4は通常の染料インク組成物の製造法によって調製した。

実施例 1

	添加量 (重量%)
水溶性顔料 1 (平均粒径 145 nm)	6.0
サーフィノール 465	1.0
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	5.0
1, 2-ヘキサンジオール	3.0
グリセリン	15.0
ジエチレングリコール	5.0
トリエタノールアミン	0.8
イオン交換水	残量

実施例 2

水溶性顔料 2 (平均粒径 105 nm)	7.5
サーフィノール 465	1.0
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	10.0
1, 2-ヘキサンジオール	5.0
グリセリン	12.0
2-ピロリドン	6.0
チオジグリコール	4.0
トリエタノールアミン	1.0
イオン交換水	残量

実施例 3

水溶性顔料 3 (平均粒径 90 nm)	10.0
サーフィノール TG	0.2
1, 2-ブタンジオール	15.0
グリセリン	10.0
ジエチレングリコール	3.0
1, 5-ペンタンジオール	7.5
エマルジョン A (平均粒径 100 nm)	2.5
トリエタノールアミン	0.5
イオン交換水	残量

実施例 4

Byacript Black Sp

7.0 (固形分換算)

(バイエル株式会社製)

トリエチレングリコール

モノブチルエーテル

10.0

1, 2-ペンタンジオール

3.0

グリセリン

15.0

ジエチレングリコール

5.0

チオジグリコール

5.0

トリエタノールアミン

1.5

イオン交換水

残量

実施例 5

Food Black 2

5.0

サーフィノール 465

1.2

1, 2-ヘキサジオール

10.0

グリセリン

5.0

ジエチレングリコール

15.0

トリエタノールアミン

0.9

イオン交換水

残量

実施例 6

水溶性顔料 4 (平均粒径 60 nm)

5.0

サーフィノール 465

0.3

ジエチレングリコールモノブチルエーテル

7.5

1, 2-ブタンジオール

5.0

エマルジョン B (平均粒径 120 nm)

2.0

グリセリン

15.0

2-ピロリドン

10.0

トリエタノールアミン

0.5

イオン交換水

残量

比較例 1

水溶性顔料 1 (平均粒径 145 nm)	6.0
サーフィノール 465	1.0
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	5.0
グリセリン	15.0
ジエチレングリコール	5.0
トリエタノールアミン	0.8
イオン交換水	残量

比較例 2

水溶性顔料 2 (平均粒径 105 nm)	7.5
サーフィノール 465	1.0
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	10.0
1, 2-ヘキサジオール	10.0
2-ピロリドン	6.0
チオジグリコール	4.0
トリエタノールアミン	1.0
イオン交換水	残量

比較例 3

水溶性顔料 3 (平均粒径 90 nm)	10.0
サーフィノール TG	0.2
ジエチレングリコール	20.0
1, 5-ペンタンジオール	7.5
エマルジョン A (平均粒径 100 nm)	2.5
トリエタノールアミン	0.5
イオン交換水	残量

比較例 4

Byacript Black Sp

7.0 (固形分換算)

(バイエル株式会社製)

トリエチレングリコールモノブチルエーテル 10.0

1, 2-ペンタンジオール 7.0

ジエチレングリコール 15.0

チオジグリコール 5.0

トリエタノールアミン 1.5

イオン交換水 残量

表面張力

実施例 1～6、比較例 1～4 の表面張力を自動表面張力計 (CBVP-A3) を用いて 20℃ の温度で測定した。その結果は下記の表 1 に示す通りであった。

表 1

<u>例/表面張力</u>	<u>(mNm⁻¹)</u>
実施例 1	31.4
実施例 2	32.1
実施例 3	29.8
実施例 4	—
実施例 5	—
実施例 6	30.8
比較例 1	32.7
比較例 2	32.5
比較例 3	34.6
比較例 4	—

インクセット調製

下記の表 2 に示したブラックインク（顔料 B k、染料 B k）、イエローインク（Y）、マゼンタインク（M）、シアンインク（C）からなるインクセットを調整して、下記の印刷評価試験、評価 2 において用いた。

表 2

	セット1					セット2					セット3					セット4				
	顔料Bk	染料Bk	Y	M	C	顔料Bk	染料Bk	Y	M	C	顔料Bk	染料Bk	Y	M	C	顔料Bk	染料Bk	Y	M	C
実施例1	実施例4	2				実施例5		2.5			実施例3	実施例5				実施例6	2			
C.I.ダイナトイド- 86																				
C.I.ダイナトイド- 132																				
C.I.777-イロ- 23				2															2	
C.I.777-レッド 52																				
C.I.777-レッド 254																				
C.I.777-レッド 180																				
C.I.777-ブルー- 199					2.5															2.5
C.I.777-ブルー- 9			8	8	8													8	8	8
ジエチレングリコール-メチルエーテル			0.8	1	0.9			7	7	7								0.8	1	0.9
トリエチレングリコール-メチルエーテル																				
グリセリン								1	0.8	0.7										
ジエチレングリコール			20	8	15			6		8									8	15
2-ピロリドン								5	21	7			5					20	8	
尿素				8				5											8	
ダウナクス723*																				
PAS-M-1**								2	2	2										
硝酸マグネシウム																				
イタリウム																				
トリエチレングリコール								0.9	0.9	0.9										
水酸化カリウム								0.2	0.2	0.4										
純水			残量	残量	残量			残量	残量	残量								残量	残量	残量
合計			100	100	100			100	100	100								100	100	100

*, **は日東紡績株式会社製（ポリアリルアミン）

表 2 (続き)

	比較セット 1				比較セット 2				比較セット 3			
	顔料 B k	染料 B k	Y	M	C	顔料 B k	染料 B k	比較例 4	Y	M	C	
C. I. ダイクトイロ- 86	比較例 1	比較例 4	2									
C. I. ダイクトイロ- 132									3			
C. I. 7シットイエロ- 23				2								
C. I. 7シットレッド 52												
C. I. 7シットレッド 254												
C. I. 7シットレッド 180					2.5					3.5		
C. I. ダイクトブル- 199											1.5	
C. I. 7シットブル- 9											2.5	
ジエチレングリコールモノブチルエーテル			8	8	8				8	8	8	
トリエチレングリコールモノブチルエーテル												
ポリブチンSTG			0.8	1	0.9							
ポリブチンE1010												
グリセリン			20	8	15				1.6	1.6	1.6	
ジエチレングリコール									10	13	16	
2-ピロリドン									10	5	8	
尿素				8						4		
タンパク質 723*												
PAS-M-1**									5	5	5	
硝酸マグネシウム												
エタノール									0.9	0.9	0.9	
トリエタノールミン									0.2	0.2	0.2	
水酸化カリウム									残量	残量	残量	
純水			残量	残量	残量				残量	残量	残量	
合計			100	100	100				100	100	100	100

*, **は日東紡績株式会社製 (ポリアリルアミン)

印刷評価試験

実施例および比較例で調製したインク組成物を用いて下記の評価を行なった。評価は、インク組成物をインクジェットプリンタMJ930C（セイコーエプソン社製）を改造したプリンタに装填して記録媒体に印刷することによって行った。記録媒体は、Conqueror紙、Modo Copy紙、Xerox4024紙、Hammermill Copyplus紙、Ricopy6200紙、Xerox P紙の6紙を用いた。

評価1：印刷品質評価1

実施例および比較例で調製したインク組成物をブラックインク組成物として用いて、スーパーファインモードでテキストおよび写真画質を記録媒体に印刷して、印刷品質を下記の基準により評価した。その結果は下記の表3に示す通りであった。

評価A：すべての紙において滲みが無く、黒さも良好であった。

評価B：滲み、べたむらがある紙が若干有ったが、すべての紙において許容できる範囲であった。

評価C：滲み、べたむらが目立つ紙があり、許容できない紙があった。

評価2：印刷品質評価2

下記の表2に示したインクセット（セット1～4と比較セット1～3）を用いて、スーパーファインモードでテキストを印刷して、カラーインクとのブリードを、下記の基準により評価した。その結果は下記の表4に示す通りであった。

評価A：すべての紙において殆ど滲み出しが無く良好であった。

評価B：滲み出しがある紙が若干有ったが、すべての紙において許容できた。

評価C：滲み出しが目立つ紙があり、許容できない紙があった。

評価3：長期目詰まり信頼性評価

インク組成物をプリンタに充填した後、目詰まりチェックパターンとして各ノズルからインクが吐出している事を確認した。その後、そのままキャップをしな

い状態で40℃の環境にプリンタを2週間放置して、ノズルの復帰性を下記の基準によって評価した。その結果は下記の表3に示す通りであった。

評価A：全てのノズルがクリーニング2回以内で印刷できた。

評価B：全てのノズルがクリーニング5回以内で印刷できた。

評価C：クリーニングを繰り返しても印刷できないノズルがあった。

評価4：短期目詰まり信頼性評価

インク組成物をプリンタに充填した後、目詰まりチェックパターンとして各ノズルからインクが吐出している事を確認した。その後、そのままキャップをしない状態で40℃の環境にプリンタを1週間放置して、ノズルの復帰性を下記の基準によって評価した。その結果は下記の表3に示す通りであった。

評価A：全てのノズルがクリーニング無しで印刷可能であった。

評価B：殆どのノズルがクリーニング無しで印刷可能であったが、全ノズルはクリーニング1回で印刷できた。

評価C：クリーニング無しでは印刷できず、全ノズルはクリーニング1回で印刷できた。

評価5：印刷安定性評価

インク組成物をプリンタに充填した後、目詰まりチェックパターンで各ノズルからインクが正常吐出していることを確認した。その後、印字安定性を評価するために文字や線等のパターンを組み合わせた評価パターンを連続して印刷した。インクがなくなった場合、交換シーケンスでインク交換を行い、3000ページの印刷安定性評価を行った。その間に発生したドット抜け、曲がりの発生頻度を下記の基準で判断した。その結果は下記の表3に示す通りであった。

評価A：曲がり、抜けの発生頻度が5回以内であった。

評価B：曲がり、抜けの発生頻度が5回～10であった。

評価C：曲がり、抜けの発生頻度が10回以上であった。

表 3

インク／評価	1	3	4	5
実施例 1	A	B	A	A
実施例 2	A	B	B	A
実施例 3	A	A	A	A
実施例 4	—	B	B	A
実施例 5	—	A	A	A
実施例 6	A	B	A	A
比較例 1	B	C	C	A
比較例 2	A	C	C	B
比較例 3	C	C	C	C
比較例 4	—	B	B	C

表 4

セット／評価 2	評価
セット 1	A
セット 2	A
セット 3	A
セット 4	A
比較セット 1	B
比較セット 2	A
比較セット 3	C

請求の範囲

1. 顔料と、1, 2-アルカンジオールと、グリセリンと、多価アルコール誘導体および／またはアセチレングリコール系界面活性剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるインクジェット記録用インク組成物であって、

顔料が、その表面を処理することによって分散剤なしに水に分散および／または溶解が可能なものとされたものであり、

1, 2-アルカンジオールが、1, 2-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、または1, 2-ヘキサンジオールからなる群から選択される少なくとも一種であり、かつ、

インク組成物の表面張力が20℃で40 mN m⁻¹以下である、インク組成物。

2. 1, 2-アルカンジオールの添加量がインク組成物に対して0.5～30重量%である、請求項1に記載のインク組成物。

3. グリセリンの添加量がインク組成物に対して0.5～30重量%である、請求項1または2に記載のインク組成物。

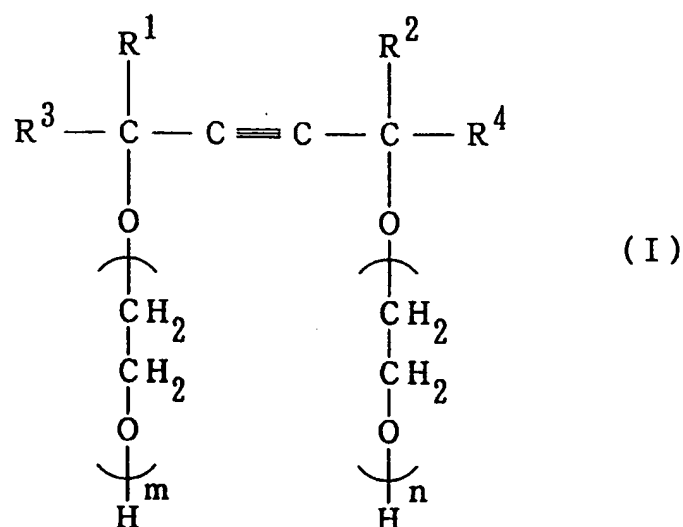
4. 顔料が、その表面を酸化処理することによって、分散剤なしに水に分散および／または溶解が可能なものとされたものである、請求項1～3のいずれか一項に記載のインク組成物。

5. 顔料が、その表面を、カルボニル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、またはスルホン基からなる少なくとも一種の官能基またはその塩を結合させるような酸化処理することによって、分散剤なしに水に分散および／または溶解が可能なものとされたものである、請求項4に記載のインク組成物。

6. 顔料の添加量がインク組成物に対して0.5～10重量%である、請求項1～5のいずれか一項に記載のインク組成物。

7. 顔料の平均粒径が50 nm～200 nmである、請求項1～6のいずれか一項に記載のインク組成物。

8. アセチレングリコール系界面活性剤が下記の式(I)で表される化合物である、請求項1～7のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。



[上記式中、

$0 \leq m + n \leq 50$ 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は独立してアルキル基を表す]

9. 水溶性樹脂エマルジョンをさらに含んでなる、請求項1～8のいずれか一項に記載のインク組成物。

10. 水溶性エマルジョンが、アクリル酸および/またはメタクリル酸を主成分とする樹脂を含んでなるものである、請求項9に記載のインク組成物。

11. 水溶性エマルジョンが、コア部とそれを取り巻くシェル部からなるコアシェル型構造の樹脂粒子を含んでなるものである、請求項9または10に記載のインク組成物。

12. コア部が、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アクリル酸樹脂、および/またはメタクリル酸樹脂からなり、シェル部がアクリル酸および/またはメタクリル酸のカルボキシル基を有する表面を有する樹脂からなる、請求項11に記載のインク組成物。

13. コア部の樹脂が架橋構造を有するものである、請求項11または12に記載のインク組成物。

14. インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印刷を行うインクジェット記録方法であって、インク組成物として請求項1～13のいずれか一項に記載のインク組成物を用いる、記録方法。

15. インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印刷を

行うインクジェット記録方法であって、

請求項 1～13 のいずれか一項に記載の、顔料を着色剤として含んでなるインク組成物と、

染料を着色剤として含んでなるインク組成物とを用いて印刷を行う、記録方法。

16. 染料を着色剤として含んでなるインク組成物が、グリコールエーテル類および／またはアセチレングリコール系界面活性剤を更に含んでなるものである、請求項 15 に記載の記録方法。

17. 染料を着色剤として含んでなるインク組成物が、顔料を着色剤として含んでなるインク組成物を凝集または増粘させる成分を含んでなるものである、請求項 15 または 16 に記載の記録方法。

18. 顔料を着色剤として含んでなるインク組成物を凝集または増粘させる成分が、陽イオン性物質、有機塩、または無機塩である、請求項 17 に記載の記録方法。

19. 顔料を着色剤として含んでなるインク組成物が、請求項 1～13 のいずれか一項に記載のブラックインク組成物であり、

染料を着色剤として含んでなるインク組成物が、カラーインク組成物である、請求項 15～18 のいずれか一項に記載の記録方法。

20. 顔料を着色剤として含んでなるインク組成物が、請求項 1～13 のいずれか一項に記載のブラックインク組成物であり、

染料を着色剤として含んでなるインク組成物が、ブラックインク組成物である、請求項 15～18 のいずれか一項に記載の記録方法。

21. 染料を着色剤として含んでなるインク組成物を先に印刷し、顔料を着色剤として含んでなるインク組成物をその後に印刷する、請求項 15～20 のいずれか一項に記載の記録方法。

22. 顔料を着色剤として含んでなるインク組成物として請求項 1～13 のいずれか一項に記載のインク組成物と、染料を着色剤として含んでなるインク組成物とを含んでなる、請求項 15～21 のいずれか一項に記載の記録方法に用いられるインクセット。

23. 請求項 14～22 のいずれか一項に記載の記録方法によって印刷

された、記録媒体。

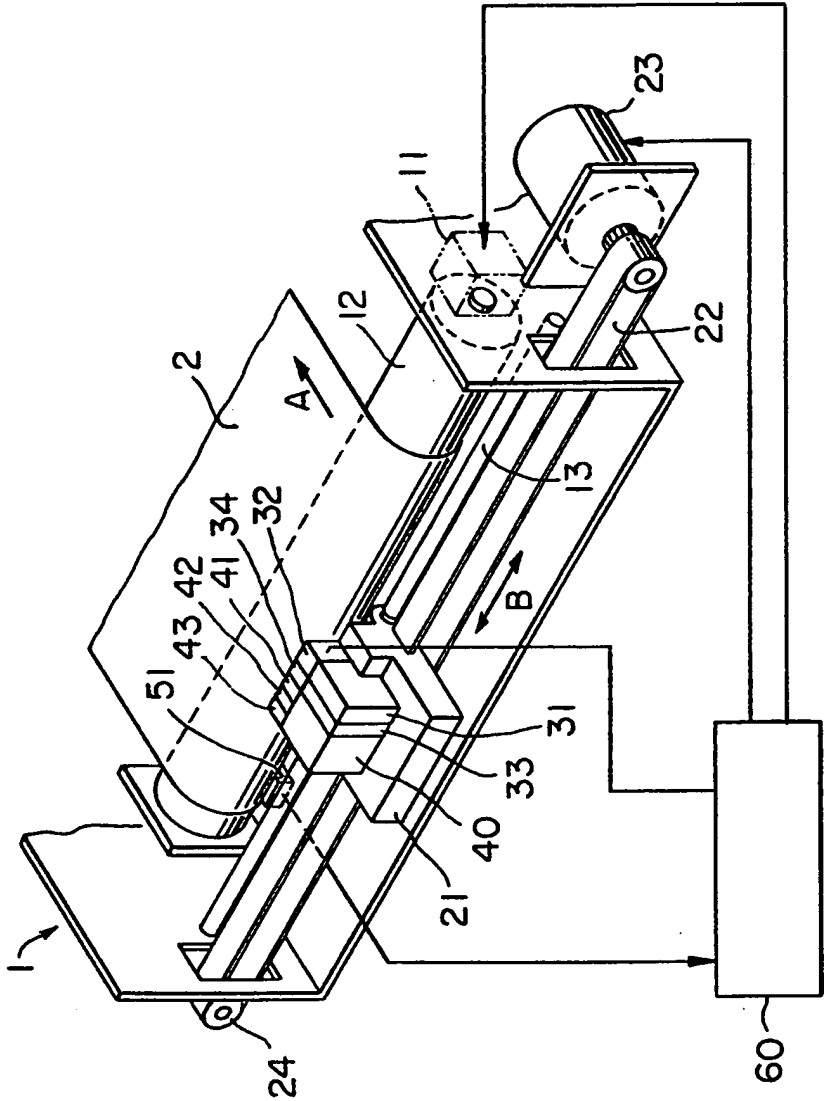
24. 請求項15～21のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法を実施するためのインクジェット記録装置であって、

記録媒体を保持し、搬送する記録媒体搬送手段と、

記録媒体に、インク組成物として顔料を着色剤として含んでなるインク組成物と、染料を着色剤として含んでなるインク組成物とを付着させて画像を記録する手段と、そして

インク組成物を付着させて画像を記録する手段を制御するインクジェット記録手段とを具備してなる、記録装置。

25. 請求項24に記載の記録装置によって印刷がされた、記録媒体。



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05711

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁶ C09D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁶ C09D11/00-11/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 10-195360, A (Canon Inc.), 28 July, 1998 (28.07.98), Claims; Examples & EP, 842994, A1	1-25
Y	EP, 867486, A2 (Lexmark International, Inc.), 30 September, 1998 (30.09.98), Claims; Examples & JP, 10-279871, A	1-25

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 29 November, 1999 (29.11.99)	Date of mailing of the international search report 07 December, 1999 (07.12.99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/05711

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C09D11/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C09D11/00-11/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 10-195360, A (キャノン株式会社) 28.7月.1998 (28.07.98) 特許請求の範囲, 実施例& EP, 842994, A1	1-25
Y	EP, 867486, A2 (レックスマーク・インターナショナル・インコーポレーテッド) 30.9月.1998 (30.09.98) 特許請求の範囲, 実施例& JP, 10-279871, A	1-25

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.11.99

国際調査報告の発送日

07.12.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 千弥子

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4V 9356

印